

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 02 November 2000 (02.11.00)	
International application No. PCT/DE00/00747	Applicant's or agent's file reference
International filing date (day/month/year) 09 March 2000 (09.03.00)	Priority date (day/month/year) 20 March 1999 (20.03.99)
Applicant SEIDEL, Birgit et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
12 October 2000 (12.10.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer R. Forax</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	--

Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation

Bei der Herstellung von Massenprodukten durch Kristallisation werden hohe Anforderungen an die Korngröße gestellt.

Um die Herstellungskosten solcher Produkte zu minimieren, ist es erforderlich, schon im Kristallisationsprozeß möglichst nahe an diese Korngrößenverteilungen heranzukommen und sie stabil zu produzieren. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation.

Insbesondere Ammoniumsulfat als Düngemittel oder technisches Produkt wird vorzugsweise über Kristallisationsprozesse erzeugt. Bei der Düngemittelproduktion wird ein grobkristallines Produkt mit definiertem Kornspektrum verlangt, um die geforderten Streubreiten und Streugenauigkeiten zu garantieren. Die technischen Produkte sollen eher feinkristallin sein.

Die Funktionsweise und der Aufbau eines Draft Tube Baffle-Kristallisationsapparates (DTB-Kristaller) sind bekannt (USP 3 873 275).

Hiermit sind die geforderten Kornverteilungen herstellbar, aber nicht stabil zu produzieren. Auf Grund ihrer konstruktiven Gestaltung unter dem Gesichtspunkt der Minimierung der Feinkornbildung durch gezielte Vernichtung von Kristallisationskeimen neigen besonders die DTB-Kristallisatoren zu starken zyklischen Schwankungen in der Korngrößenverteilung.

Bekannt ist auch eine Apparatur mit einer dynamischen Kontrollmethode. Auf Grundlage der Analyse der Korngrößenverteilung des Kristallisates im Kristallisationsapparat werden verschiedene Prozeßvariable, wie die Rückführungsrate an Feinkorn, der Volumenstrom der Speiselösung, der pH-Wert, der Durchmischungsgrad oder die Zuführung von Impfkristallen, gesteuert und damit eine gleichmäßige Korngrößenverteilung erhalten (USP 4 263 010).

Diese Methode ist aber technologisch sehr aufwendig und kaum stabil zu gestalten.

Bekannt ist auch eine Methode zur Erzeugung von großen Kristallen mittels eines DTB-Kristallers. Auf Grundlage der Erfassung der Suspensionsdichte im Kristallisationsapparat, der Rührermotorstromaufnahme der Höhe des Kristallbettes unter dem Baffle und der Kristallgrößenverteilung wird der Abzug von Kristall aus dem DTB-Kristaller (Produktionsrate) alternierend gestaltet (JP 150 127).

Der Anteil der Kristalle größer 1,4 mm wird zwar erhöht, aber der Anteil der Kristalle größer 2,0 mm schwankt noch in den Grenzen von 35 % bis 90 %. Äußerst nachteilig für nachgeschaltete technologische Einheiten sind die alternierend schwankende Produktionsrate und damit auch die ungenügende Auslastung der installierten Kapazität der Anlage.

Ferner ist ein Verfahren bekannt, durch das in einem DTB-Kristaller der Anteil großer Kristalle erhöht wird. Bei diesem Verfahren wird dem Kristaller eine Kristallsuspension mit 6 Vol.-% bis 25 Vol.-% Feststoff zugeführt, wobei der Feststoff dieser Suspension 4 Gew.-% bis 25 Gew.-% des aus dem Kristaller abgezogenen Feststoffes beträgt. 35 Gew.-% bis 85 Gew.-% der Impfkristalle sind bei diesem Verfahren größer als 1,2 mm und nicht mehr als 15 Gew.-% der Kristalle sind größer als 1,7 mm (WO 93/19826).

Die Temperatur der Impfsuspension liegt dabei tiefer als die Temperatur im Kristaller.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß nur eine Vergleichsmäßigung der Produktion und eine Erhöhung des Anteils größerer Kristalle erreicht wird. Sowohl das gezielte Steuern der Kristallgröße als auch die Produktion von Produkt mit feinerer Kristallgröße werden nicht beschrieben und beansprucht.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, die Nachteile zu beseitigen, d.h. in Verfahren zur reproduzierbaren Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation zu finden.

Erfindungsgemäß gelingt dies durch ein Verfahren mit Zugabe von Impfprodukten, wobei

- das Impfprodukt in seinen Parametern unabhängig vom aktuellen Kristallisationsprozeß hergestellt wird,
- der mittlere Korndurchmesser des Feststoffes der Impfprodukte 0,1 bis 1,0 mm beträgt und kleiner als der des gewünschten Kristallisates ist,
- der Feststoff des Impfproduktes unabhängig vom Hauptprozeß der Kristallisation aus verschiedenen technologischen Teilströmen im angegebenen Korngrößenbereich erzeugt wird,
- die Temperatur des Impfproduktes bei der Zugabe bis zu 40 °C, vorzugsweise 10 bis 30 °C, niedriger als die Prozeßtemperatur im Kristallisator und
- alle anderen Einspeisungen und Rückführungen in den Kristallisator feststofffrei sind.

In den Kristallisationsapparat wird eine Kristallsuspension zugeführt, deren Parameter völlig unabhängig vom aktuellen Kristallisationsprozeß einstellbar sind. Diese Suspension ist charakterisiert durch den Feststoffgehalt, dessen Korngrößenverteilung und der pro Zeiteinheit in den Kristallisationsapparat eingespeisten Menge des Produktes.

Über die Steuerung der Parameter dieses Impfproduktes werden die Korngrößenverteilung des Endproduktes beeinflusst und die Schwankungen in der Korngrößenverteilung des Endproduktes (Feststoffabzug aus dem Kristallisationsapparat) deutlich vermindert.

Die genauen Parameter des Impfproduktes können bei einem gegebenen Kristallisationsapparat, bezogen auf dessen gewünschten stationären Zustand, empirisch ermittelt werden.

Das Verfahren kann sowohl bei diskontinuierlicher, als auch bei kontinuierlicher Zugabe des Impfproduktes durchgeführt werden.

Beim diskontinuierlichen Impfen wird das Impfprodukt diskontinuierlich derart zugegeben, daß der Massenanteil einer ausgewählten Fraktion des Kristallisates im Kristallisator im vorgegebenen Grenzbereich bleibt.

Die Verhinderung von starken zyklischen Schwankungen in der Kristallgröße des Endproduktes erfordert eine für das System ausreichende und gering schwankende effektive Keimbildungsrate, die sich in zeitlich konstanten Anteilen einzelner Fraktionen, besonders der Fraktion $< 1,0$ mm, widerspiegelt. Bei Unterschreitung des Grenzbereiches wird geimpft, und bei Überschreitung des Grenzbereiches wird das Impfen eingestellt.

Beim kontinuierlichen Impfen wird der Feststoffanteil des Impfproduktes in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den aus dem Kristallisator ausgetragenen Feststoff, zugegeben.

Zweckmäßig beträgt der mittlere Korndurchmesser des Feststoffes des Impfproduktes 0,3 bis 0,8 mm. In jedem Falle ist er kleiner als der Korndurchmesser des gewünschten Kristallisates.

Die Einstellung der gewünschten Korngröße des Feststoffes des Impfproduktes kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Vorzugsweise wird sie durch mechanische Zerkleinerung einer der Fraktionen des Endproduktes und/oder in einer separaten Kristallisationsstufe erzeugt. Es wird also nicht das unveränderte Endprodukt eingesetzt.

Das Impfprodukt muß nicht die gleiche chemische Substanz sein wie das Endprodukt der kontinuierlichen Massenkristallisation. Es ist aber vorteilhaft, wenn das Impfprodukt die gleiche chemische Zusammensetzung wie das Endprodukt besitzt.

Beispielsweise wird man bei der kontinuierlichen Massenkristallisation von Ammoniumsulfat zweckmäßigerweise mit Kristallen aus Ammoniumsulfat impfen.

Die Vorteile der Erfindung liegen

- in der definierten Steuerung der Korngrößenverteilung und damit des mittleren Korndurchmessers des Endproduktes,
- bei der Verhinderung von starken zyklischen Schwankungen in der Korngrößenverteilung des Endproduktes und damit einer besseren Auslastung der Anlagenkapazität,
- darin, daß der aktuelle Kristallisationsprozeß keinen Einfluß auf die Steuergröße (auf die Korngröße des Impfproduktes) hat und
- daß beim kontinuierlichen Impfen eine drastische Verringerung der Siebanalysen zur Steuerung des Prozesses vorgenommen werden kann.

Abbildung 1 zeigt ein Fließschema für die erfindungsgemäße kontinuierliche Massenkristallisation. Darin bedeuten:

- | | |
|----|--------------------------------------|
| 1 | Kristallisationsapparat (Kristaller) |
| 2 | Leitung (für Speiselösung) |
| 3 | Leitung (für Brüden) |
| 4 | Brüdenkompressor |
| 5 | Wärmeüberträger |
| 6 | Umwälzpumpe |
| 7 | Umwälzleitung |
| 8 | Leitung (für Maische) |
| 9 | Maischepumpe |
| 10 | Zentrifuge |
| 11 | Zwischenbehälter |
| 12 | Pumpe |

- 13 Leitung (für Mutterlauge)
- 14 Leitung (für Kristallisat)
- 15 Leitung (für Teilstrom)
- 16 Abschlammkristallisator
- 17 Zentrifuge
- 18 Leitung (für Kristallisat bzw. Teil des Impfprodukts)
- 19 Behälter
- 20 Leitung für Teil des Impfproduktes
- 21 Dosier- und Fördersystem
- 22 Leitung für Impfprodukt

Die Kristallisation wird in einem kontinuierlichen Kristallisationsapparat (1), vorzugsweise einem OSLO- oder einem DRAFT TUBE BAFFLE (DTB)-Kristaller, durchgeführt.

Die vorgewärmte Speiselösung (z.B. mit 37 ± 3 Gew.-% Ammoniumsulfat) wird über die Leitung (2) in den Kristaller geführt.

Der anfallende Brüden wird über die Leitung (3) von einem Brüdenkompressor (4) angesaugt und verdichtet. Die Energie des verdichteten Brüdens wird mittels Wärmeüberträger (5) und einer Umwälzpumpe (6) über die Umwälzleitung (7) in den Kristallisationsapparat eingetragen.

Maische wird kontinuierlich über die Leitung (8) abgezogen und mit einer Maischepumpe (9) einer Zentrifuge (10) zugeführt. Die abgetrennte Mutterlauge gelangt in einen Zwischenbehälter (11) und wird mit der Pumpe (12) über die Leitung (13) in die Umwälzleitung (7) gefahren. Das Kristallisat gelangt über die Leitung (14) in nachgeschaltete Bearbeitungsanlagen.

Über Leitung (15) wird ein Teilstrom (flüssig Phase) aus dem Kristallisationsapparat in den Abschlammkristallisator (16) ausgekreist. Das hierbei anfallende Kristallisat

wird über eine Zentrifuge (17) abgetrennt und über die Leitung (18) dem Behälter (19) als möglicher Bestandteil des sogenannten Impfproduktes zugegeben.

Ein Teilstrom des Impfproduktes (beispielsweise aus Ammoniumsulfatkristall), das in Bezug auf Korngrößenverteilung und Menge durch mechanische Zerkleinerung einer Teilmenge des Endproduktes hergestellt wurde, wird über die Leitung (20) ebenfalls dem Behälter (19) zugeführt. Im Behälter (19) wird daraus eine pumpfähige Kristallsuspension erzeugt und mit Hilfe eines Dosier- und Fördersystems (21) über die Leitung (22) so in den Kristaller eingespeist, daß die Kristalle des Impfproduktes nicht sedimentieren können.

Die Erfindung soll an folgenden Ausführungsbeispielen erläutert werden, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel ohne zusätzliches Impfprodukt)

In einem kontinuierlich arbeitenden Kristallisationsapparat (DTB-Kristaller) beträgt der aktive Teil etwa 280 m³.

Die vorgewärmte Speiselösung (Ammoniumsulfatlösung von $38,5 \pm 2$ Ma.-% Ammoniumsulfatgehalt und etwa 90 °C) wird dem Kristaller ohne zusätzliches Impfprodukt zugeführt. Die Abdampfrate beträgt 30 t/h und die Produktionsrate 20 t/h (Abzug Kristall aus dem Kristaller).

Der Feststoffgehalt der Maische im Kristaller beträgt 35 bis 40 Ma.-%.

Die Korngrößenverteilung, gemessen an Hand des Anteils der Fraktion > 1,8 mm über einen Zeitraum von 120 Stunden, ist in Abbildung 2 dargestellt. Sie zeigt sehr große Schwankungen in der Korngrößenverteilung.

Beispiel 2 (diskontinuierliche Zugabe von Impfprodukt)

Der Grundbetriebszustand entspricht dem von Beispiel 1, jedoch mit dem ausdrücklichen Erfordernis, daß außer dem Impfprodukt alle anderen Einspeisungen und die Rückführungen in den Kristallisationsapparat absolut feststofffrei sein müssen.

Mittels einer Korngrößenanalyse der Kristallpartikel vom Inneren des Kristallisationsapparat wird eine Fraktion ausgewählt, deren Größenbereich in der Nähe des mittleren Korndurchmessers der Partikel des Impfproduktes liegen sollte.

Über empirisch zu ermittelnde definierte untere und obere Grenzwerte dieser Fraktion wird der Massenstrom des Impfproduktes diskontinuierlich gesteuert. Für den Beginn und das Ende des diskontinuierlichen Impfens wird der Anteil der Fraktion $> 0,4 \text{ mm}$ bis $< 1,0 \text{ mm}$ des Kristallisates im Kristallisationsapparat herangezogen. Bei Unterschreitung von 1 Gew.-% dieser Fraktion wird der Kristallisationsapparat geimpft. Der Feststoffanteil des Impfproduktes beträgt dabei 10 Gew.-% und der mittlere Korndurchmesser liegt bei 0,6 mm.

Bei Überschreiten des Anteils von 2 Gew.-% der ausgewählten Fraktion wird das Impfen eingestellt. Bei deutlicher Überschreitung des oberen Grenzwertes unter Umständen in Verbindung mit der Änderung anderer Betriebsparameter kann durch Einspeisung von Betriebskondensat in den Kristallisationsapparat die vorgegebene Größe wieder eingestellt werden.

Die Korngrößenverteilung, gemessen an Hand des Anteils der Fraktion $> 1,8 \text{ mm}$ über einen Zeitraum von 120 Stunden, ist in Abbildung 3 dargestellt.

Beispiel 3 (kontinuierliche Zugabe von Impfprodukt)

Der Grundbetriebszustand entspricht dem von Beispiel 1, jedoch mit dem ausdrücklichen Erfordernis, daß außer dem Impfprodukt alle anderen Einspeisungen und die Rückführungen in den Kristallisationsapparat absolut feststofffrei sein müssen.

Das Impfprodukt wird kontinuierlich mit empirisch zu optimierenden feststehenden Parametern dem Kristallisationsapparat zugeführt. Der Feststoffgehalt des Impfproduktes beträgt 7 Gew.-%, bezogen auf das ausgetragene Endprodukt, und der mittlere Korndurchmesser liegt bei 0,6 mm. Das Impfprodukt wird kontinuierlich mit einem Volumenstrom von 15 m³/h zudosiert.

Korngrößenanalysen als Grundlage der Steuerung des Betriebszustandes sind nicht mehr erforderlich oder können zumindest deutlich reduziert werden. Die Korngrößenverteilung, gemessen an Hand des Anteils der Fraktion > 1,8 mm über einen Zeitraum von 120 Stunden, ist in Abbildung 4 dargestellt.

Beispiel 4 (kontinuierliche Zugabe von viel Impfprodukt)

Der Betriebszustand entspricht dem von Beispiel 3.

Das Impfprodukt wird kontinuierlich mit empirisch zu optimierenden feststehenden Parametern dem Kristallisationsapparat zugeführt.

Der Feststoffgehalt des Impfproduktes beträgt 25 Gew.-%, bezogen auf das ausgetragene Endprodukt, und der mittlere Korndurchmesser liegt bei 0,6 mm.

Das Impfprodukt wird kontinuierlich mit einem Volumenstrom von 25 m³/h zudosiert. Durch den Überschuß von Impfprodukt wird die Korngröße gezielt nach unten gebracht.

Die Korngrößenverteilung, gemessen an Hand des Anteils der Fraktion > 1,8 mm über einen Zeitraum von 120 Stunden, ist in Abbildung 5 dargestellt. In den Stunden 24 bis 80 wird der Anteil der Fraktion > 1,8 mm durch Impfen gezielt in den Bereich von 20 % gefahren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation, insbesondere von Ammoniumsulfat, durch Zugabe von Impfprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß
 - das Impfprodukt in seinen Parametern unabhängig vom aktuellen Kristallisationsprozeß hergestellt wird,
 - der mittlere Korndurchmesser des Feststoffes der Impfprodukte 0,1 bis 1,0 mm beträgt und kleiner als der des gewünschten Kristallisates ist,
 - der Feststoff des Impfproduktes unabhängig vom Hauptprozeß der Kristallisation aus verschiedenen technologischen Teilströmen im angegebenen Korngrößenbereich erzeugt wird,
 - die Temperatur des Impfproduktes bei der Zugabe bis zu 40 °C, vorzugsweise 10 bis 30 °C, niedriger als die Prozeßtemperatur im Kristallisator und
 - alle anderen Einspeisungen und Rückführungen in den Kristallisator feststofffrei sind.
2. Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beim diskontinuierlichen Impfen das Impfprodukt diskontinuierlich derart zugegeben wird, daß der Massenanteil einer ausgewählten Fraktion des Kristallisates im Kristallisator im vorgegebenen Grenzbereich bleibt.
3. Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beim kontinuierlichen Impfen der Feststoffanteil des Impfproduktes in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den aus dem Kristallisator ausgetragenen Feststoff, zugegeben wird.
4. Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Korndurchmesser des Feststoffes des Impfproduktes 0,3 bis 0,8 mm beträgt.

5. Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die gewünschte Korngröße des Feststoffes des Impfproduktes durch mechanische Zerkleinerung des Endproduktes und/oder in einer separaten Kristallisationsstufe erzeugt wird.
6. Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Impfprodukt die gleiche chemische Zusammensetzung wie das Endprodukt besitzt.

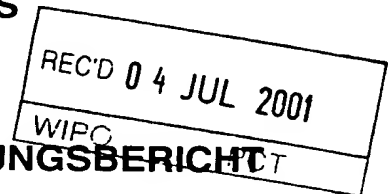
9/03312416 T

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LP9838	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/00747	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 09/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 20/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01D9/00		
Anmelder DOMO CAPROLEUNA GMBH et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
- I ☒ Grundlage des Berichts
 - II ☐ Priorität
 - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 12/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 04.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter Plaka, T Tel. Nr. +31 70 340 2325 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-9 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-6 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/3-3/3 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/00747

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-6
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-6
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: WO-A-9319826

Dokument D1, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, offenbart (vgl. Seite 1, Absatz 2; Seite 7 - Seite 8; Anspruch 1; Abbildung 1) ein Verfahren zur Steuerung der Kristallgröße bei der kontinuierlichen Massenkristallisation durch Zugabe von Impfprodukten. Bei diesem Verfahren wird dem Kristallisator eine Impfkristallsuspension mit 6 Vol. % bis 25 Vol. % Feststoff zugeführt, wobei der Feststoff dieser Suspension 4 Gew. % bis 25 Gew. % des aus dem Kristallisator abgezogenen Feststoffes beträgt. 35 Gew. % bis 85 Gew. % der Impfkristalle sind bei diesem Verfahren größer als 1.2 mm und nicht mehr als 15 Gew. % der Kristalle sind größer als 1,7 mm. Das Impfprodukt wird dadurch in seinen Parametern unabhängig vom aktuellen Kristallisationsprozeß hergestellt. Die Temperatur des Impfproduktes liegt dabei tiefer als die Temperatur im Kristallisator. Alle anderen Einspeisungen und Rückführungen sind in dem Kristallisator feststofffrei. Deshalb unterscheidet sich der Gegenstand der Ansprüche 1, 3, 4 und 6 dadurch von dem Verfahren des D1, daß die Impfkristalle feiner (Korndurchmesser 0.1 bis 1.00 mm (Ansprüche 1 und 3) oder Korndurchmesser 0.3 bis 0.8 (Anspruch 4)) als die Impfkristalle des D1 sind. Eine Auswahl des mittleren Korndurchmessers des Impfproduktes kann jedoch nur als erfinderisch angesehen werden, wenn der eingestellte Korngrößenbereich unerwartete Wirkungen gegenüber dem Korngrößenbereich des D1 aufweist. Derartige Wirkungen sind jedoch in der Anmeldung nicht angegeben. Dem Gegenstand der Ansprüche 1, 3, 4 und 6 liegt daher keine erfinderische Tätigkeit zugrunde (Artikel 33(3) PCT).

Es ist nicht erkennbar, wie der Gegenstand der Ansprüche 2 (siehe Punkt VIII, (2) Unklarheit) und 5 (der anscheinend konventionell ist), die Grundlage für einen neuen, gewährbaren Anspruch bilden könnte.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1. Aus der Beschreibung auf Seite 3, Absatz 3 und auf Seiten 8 - 9 (Beispiele 2 -4) geht hervor, daß die folgenden Merkmale für die Definition der Erfindung wesentlich sind:

- (1) der Feststoffgehalt der Impfsuspension
- (2) die pro Zeiteinheit in der Kristallisationsapparat eingespeiste Menge des Impfproduktes

Da der unabhängige Anspruch 1 diese Merkmale nicht enthält, entspricht er nicht dem Erfordernis des Artikels 6 PCT in Verbindung mit Regel 6.3 b) PCT, daß jeder unabhängige Anspruch alle technischen Merkmale enthalten muß, die für die Definition der Erfindung wesentlich sind.

2. Der Anspruch 2 entspricht nicht den Erfordernissen des Artikels 6 PCT, weil der Gegenstand des Schutzbegehrens nicht klar definiert ist. In dem Anspruch wird versucht, den Gegenstand durch verschwommene und unpräzise Angabe ("...einer **ausgewählten** Fraktion...", "...im **vorgegebenen** Grenzbereich...") zu definieren und führt daher zu Unklarheit.

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE00/00747	International filing date (day/month/year) 09 March 2000 (09.03.00)	Priority date (day/month/year) 20 March 1999 (20.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01D 9/00		
Applicant DOMO CAPROLEUNA GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.
☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

RECEIVED

FEB 15 2002

TC 1700

3. This report contains indications relating to the following items:

- | | | |
|------|-------------------------------------|---|
| I | <input checked="" type="checkbox"/> | Basis of the report |
| II | <input type="checkbox"/> | Priority |
| III | <input type="checkbox"/> | Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability |
| IV | <input type="checkbox"/> | Lack of unity of invention |
| V | <input checked="" type="checkbox"/> | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement |
| VI | <input type="checkbox"/> | Certain documents cited |
| VII | <input type="checkbox"/> | Certain defects in the international application |
| VIII | <input checked="" type="checkbox"/> | Certain observations on the international application |

Date of submission of the demand 12 October 2000 (12.10.00)	Date of completion of this report 04 July 2001 (04.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/00747

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-9 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____ 1-6 _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the drawings:
pages _____ 1/3-3/3 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1 - 6	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1 - 6	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 6	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following document:

D1: WO-A-93/19826.

D1, which is considered the closest prior art, discloses (cf. page 1, paragraph 2; page 7 to page 8; Claim 1; Figure 1) a method of controlling crystal size in continuous mass crystallisation by seed product addition. In this method, the crystalliser is fed a seed crystal suspension with 6 vol % to 25 vol % solids, the solids of this suspension being 4 wt % to 25 wt % of the solids removed from the crystalliser. In this method, 35 wt % to 85 wt % of the seed crystals are larger than 1.2 mm and not more than 15 wt % of the crystals are larger than 1.7 mm. As far as its parameters are concerned, the seed product is thus produced independently of the actual crystallisation process. The temperature of the seed product is thus lower than that in the crystalliser. All other substances fed in and discharged are solids-free in the crystalliser. Therefore the subject matter of Claims 1, 3, 4 and 6 differs from the D1 method in that the seed crystals are finer (grain diameter 0.1 to 1.00 mm (Claims 1 and 3) or grain diameter 0.3 to 0.8 (Claim 4)) than the D1 seed crystals. However, selecting the average grain

size of the seed product can be considered inventive only if the set grain size range has unexpected effects with respect to that of D1. The application does not indicate such effects, however. Consequently the subject matter of Claims 1, 3, 4 and 6 does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

It is not clear how the subject matter of Claims 2 (see Box VIII, point 2, lack of clarity) and 5 (which appears to be conventional) could form the basis of a new, acceptable claim.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. Page 3, paragraph 3, and pages 8 and 9 (Examples 2 to 4) indicate that the following features are essential for defining the invention:

- (1) the solids content of the seed suspension;
- (2) the amount of seed product fed into the crystallisation apparatus per unit of time.

Since independent Claim 1 does not contain these features, it does not meet the requirement of PCT Article 6 in conjunction with PCT Rule 6.3(b), that each independent claim must contain all the technical features essential for defining the invention.

2. Claim 2 does not meet the requirements of PCT Article 6 since the subject matter for which protection is sought is not clearly defined. The claim attempts to define the subject matter using vague, imprecise information ("of a **selected** fraction", "in the **given** limit range"), thereby giving rise to a lack of clarity.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen

PCT/DE 00/00747

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 19826 A (ALLIED SIGNAL INC) 14. Oktober 1993 (1993-10-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 2 Seite 7 -Seite 8; Abbildung 1	1,3,6
A	EP 0 255 786 A (FIVES CAIL BABCOCK) 10. Februar 1988 (1988-02-10) Spalte 2, Zeile 8 -Spalte 3, Zeile 55; Abbildungen	1,3,5,6
A	US 3 642 534 A (CREMOUX JACQUES DE) 15. Februar 1972 (1972-02-15) das ganze Dokument	1,3,5,6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Plaka, T

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichung und zur selben Patentfamilie gehören

nales Aktenzeichen

PCT/DE 00/00747

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9319826 A	14-10-1993	DE 69300767 D	14-12-1995
		DE 69300767 T	25-04-1996
		EP 0632738 A	11-01-1995
		ES 2079967 T	16-01-1996
		JP 7505087 T	08-06-1995
EP 0255786 A	10-02-1988	FR 2602153 A	05-02-1988
		FR 2609903 A	29-07-1988
		AT 54055 T	15-07-1990
		AU 591313 B	30-11-1989
		AU 7595887 A	04-02-1988
		DE 3763364 D	02-08-1990
		GR 3000634 T	27-09-1991
		ZA 8705362 A	29-01-1988
US 3642534 A	15-02-1972	BE 741840 A	04-05-1970
		DE 1960646 A	18-06-1970
		ES 373898 A	16-05-1972
		FR 1597729 A	29-06-1970
		GB 1244543 A	02-09-1971
		IT 1044186 B	20-03-1980
		JP 52024107 B	29-06-1977
		NL 6918348 A,B	09-06-1970
		SE 352366 B	27-12-1972

BEST AVAILABLE COPY